编号：163004 彩印

底板属性对液滴蒸发过程的影响

刘斌，单亮亮，邸倩倩，杨文哲，孙昌
（天津市制冷技术重点实验室，天津商业大学 天津 300134）

摘 要：液滴蒸发机制目前引起人们广泛重视。通过研究纳米颗粒质量溶度为 0.05%的 Al_2O_3液滴在铁表面和玻璃表面的蒸发过程，发现液滴在铁表面蒸发时呈现 4 种蒸发形态：定接触线形态、定接触角形态、粘滑形态和不稳定形态；而在玻璃表面的蒸发只有不稳定形态。主要原因是液滴在铁表面蒸发时，固-液表面张力更大，形成定接触线蒸发形态；随着蒸发进行，液滴温度下降，气-液表面张力变大，因而产生粘滑形态。

关键词：液滴蒸发；粘滑形态；底板；纳米流体

中图分类号：TK124 **文献识别码**：A

Effect of substrate properties on droplet evaporation process

LIU BIN SHAN LIANG-LIANG DI QIAN-QIAN YANG WEN-ZHE SUN CHANG
(Tianjin Key Laboratory of Refrigeration Technology, Tianjin University of Commerce Tianjin 300134)

Abstract: The mechanism of droplet evaporation has been attracted many attentions. By studying the evaporation process of nanofluid droplets with a mass fraction 0.05% of Al2O3 on the surface of iron and the surface of glass, it was found that the droplets evaporation shown four morphologies on the iron surface, including the constant contact diameter morphology, the constant contact angle morphology, the sticky slip morphology and the unstable morphology, while the evaporation on the glass surface only shown one unstable morphology. The main reason is that when the droplets begin to evaporate on the iron surface, the surface tension of the solid-liquid is larger and the constant contact diameter morphology is formed. And with the development of droplet evaporation, the droplet temperature decreases and the surface tension of the gas-liquid becomes larger, the sticky slip morphology is formed. While as for the glass surface, the unstable morphology is formed for its smooth.

Key words: droplet evaporation; sticky slip; substrate; nanofluid

0 前言

液体的蒸发现象在自然界和人类活动中普遍存在，很早以来就备受人们关注和研究，植物叶子或花瓣上的露水，以及洒落在桌面上的液滴等。1997 年，Deegan[1]在《自然》杂志上首次提出了一个看似平凡常见的液滴蒸发现象，第一次提出“咖啡圈效应”（coffee ring effect）沉积图案跟蒸发模式和三相线的动力运动有关，如咖啡圈型图案是溶液或悬浮液中由于固定接触线蒸发向外的流动形成的[2,3]，均匀型图案是由蒸发动力和气液界面颗粒相互作用形成的[4]，同心圆环是由于三相线处蒸发时的固定和移动的改变作用而形成的[5-7]。改变一系列的内在参数和外在条件都可能会产生不同的沉积图案，影响颗粒沉积模式的因素包括溶质浓度、颗粒尺寸、表面活性剂浓度和离子浓度等参数[8-10]。但是研究不同底板条件下的液滴蒸发轮廓演变过程的文献却较少。本文实验研究了不同表面性质的底板（玻璃、铁）上的蒸发过程轮廓和接触线线演变情况，为更好理解液滴蒸发过程的机制提供了实验基础。

1 实验装置

图 1 为测量液滴蒸发过程的实验装置，包括恒温水浴槽（型号 F12）和液滴形状分析仪（型号 DSA30），对底板上坐滴的蒸发过程进行录像和轮廓测量。图 2 为液滴分析时的界面。

收稿日期：2017-2-20
基金项目：天津市自然科学基金（No 15JCTPJC64300）
作者简介：刘斌（1975--），男，教授，博士，主要从事介观体系的传热传质研究，lbtjcu@tjcu.educn

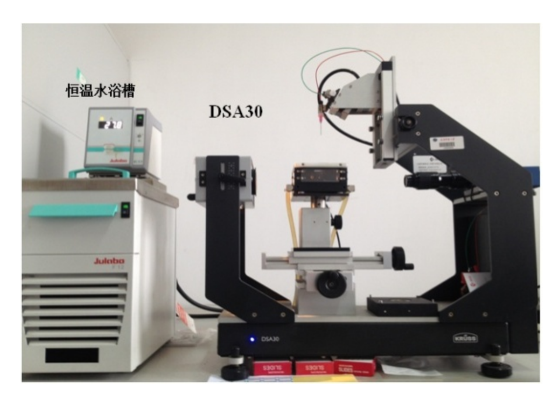


图 1 液滴测量装置

Figure 1 droplet measuring device

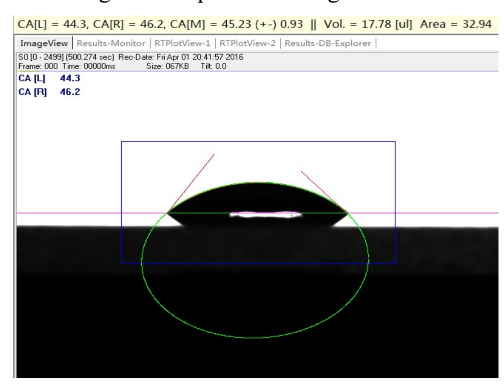


图 2 液滴形状分析界面

Figure 2 droplet shape analysis interface

玻璃与铁两种底板的表面粗糙度用表面轮廓-粗糙度测量仪（型号 2302A）进行测量，如图 3.

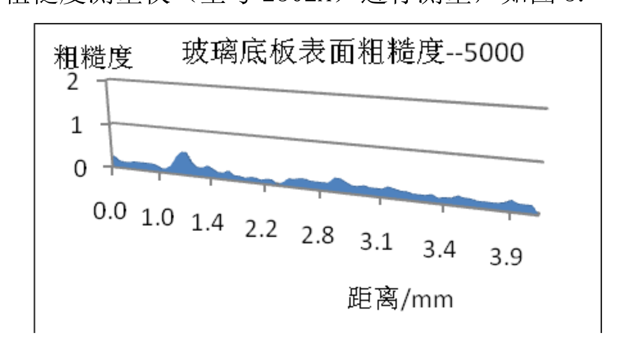


图 3-a 玻璃底板粗糙度

Figure 3 - a glass floor roughness

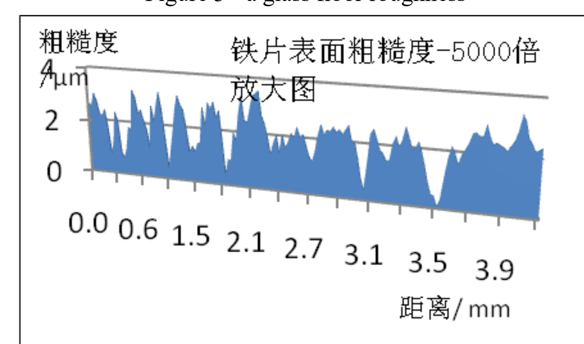


图 3-b 铁板表面粗糙度

Figure 3-b iron surface roughness

图 3 2 种底板的粗糙度分布

Figure 3 roughness distribution of two kinds of floor

铁底板表面看似光滑，但是实际加工表面具有较小间距和微小峰谷的不平度，实验中所用的铁底板表面的粗糙度是纳米量级的，而玻璃底板表面粗糙度较为光滑。

实验过程中，控制室内温度在 20 ℃，温差范围是±0.2 ℃，相对湿度是 30%。底板温度为 30 ℃，纳米流体的质量浓度为 0.05%。为保证实验过程的重复性和准确性，需要注意基底底板的水平度、底板温度的均匀性和液滴的记录形状。

2. 实验结果

2.1 铁底板的实验现象

图 4 为纳米流体液滴在铁底板上蒸发过程中的接触角，接触线和轮廓的随时间的变化过程。

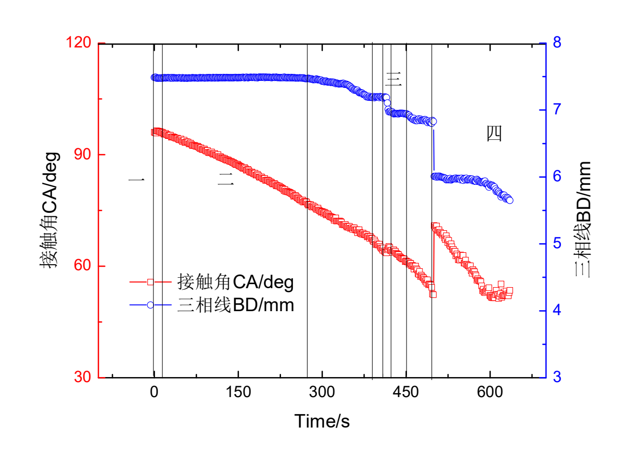


图 4-a CA 和 BD 随时间的变化

Figure 4 - a CA and BD changes over time

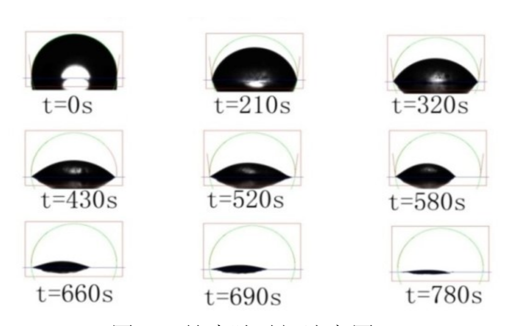


图 4-b 轮廓随时间演变图

Figure 4-b profile with time evolution

图 4 液滴在铁表面的蒸发形态

Figure 4 Evaporation of droplets on the iron surface

从图 4 可以看出，在所示的接触角、三相线和轮廓变化中可以看出，液滴在整个蒸发过程中出现两次比较明显的接触线滑移运动，其中在 520 s 到 580 s 之间的接触角阶跃变化最为明显，接触角增大

和三相线的减小几乎是在瞬间完成，而且阶跃浮动较大。

2.2 玻璃底板的实验现象

图 5 为纳米流体液滴在玻璃底板上蒸发过程中的接触角,接触线和轮廓的随时间的变化过程。

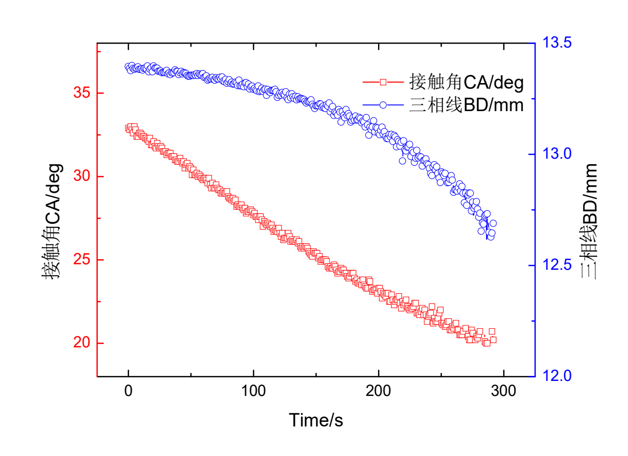


图 5-a　CA 和 BD 随时间的变化

Figure 5 - a CA and BD changes over time

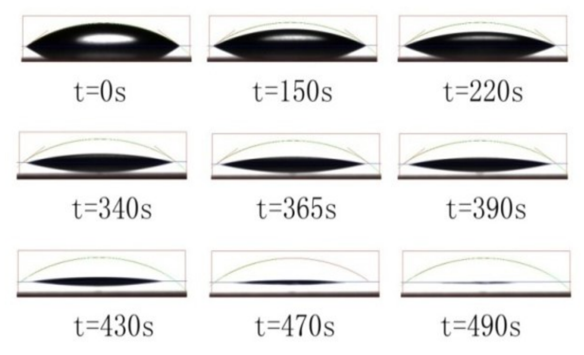


图 5-b 轮廓随时间演变图

Figure 5-b profile with time evolution

图 5　液滴在玻璃表面的蒸发形态

Figure 5 Evaporation of droplets on the glass surface

从图 5 的液滴接触角，三相线红外轮廓随时间的变化曲线可以看出，玻璃底板温度为 30 ℃时，液滴整个蒸发过程较为单一，没有明显的三相线固着的状态，也没有接触角的阶跃变化，液滴蒸发过程接触角逐渐减小，三相线也是随蒸发进行逐渐减小，但是在液滴蒸发的前半阶段和后半阶段，接触角和三相线的变化速率略有不同。

3. 实验结果分析

通过铁板的蒸发实验观察，其整个蒸发过程可分为四种形态，第一形态：接触角固定，接触线不断减小，此阶段持续时间很短。第二形态：接触线固定，接触角不断减小，此阶段持续时间最长。第三形态：接触线开始减小，接触角继续减小，此阶段持续时间次于第二形态。第四形态：液滴产生粘滑运动，接触线突然减小，而接触角瞬间增大，如图 6 红色轮廓所示，此阶段的发生时间相对于整个蒸发过程来说，非常短暂，可以视作瞬间完成。第四阶段：接触线又一轮固着而保持不变，而接触角持续减小，直至蒸发结束。

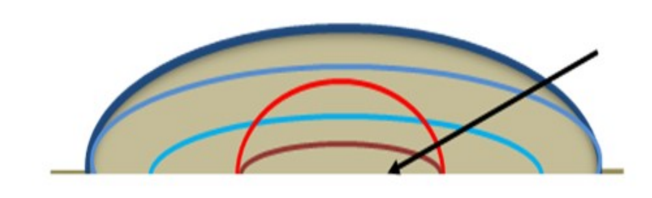


图 6 浓度为 0.05%纳米流体在铁底板蒸发过程液滴轮廓示意图

Figure 6 Concentration of 0.05% nano-fluid in the iron bottom plate evaporation process droplet profile

在这 4 个阶段中，最为需要注意的第三和第四形态。第一和第二形态为定接触角和定接触线形态，这在早期的文献中都有表述[7]。按照 Yang 氏理论，如果液滴与接触面的接触角是理论平衡的，那么液滴蒸发过程是个动态平衡过程，蒸发过程应该是定接触角形态；如果由于三相接触线之间的能量不平衡，导致了接触角的滞后，那么则会出现定接触线形态。对于第三形态，接触线和接触角两者都持续降低，达不到相应平衡状态，这取决于三相接触线固液、固气和气液之间的力的平衡和液体蒸发的快慢。从图 4 中还可以看出，接触角存在两次阶跃过程，在这个过程中，接触角没有减小反而增大，形成粘滑运动，并且随着粘滑运动的产生，液滴的蒸发过程可以看成是周期性过程。这个周期性过程的形成已有相关的分析[11, 12]。这个周期性的过程可以用液滴表面自由能的变化进行确定，如式（1）[13]。

$$\delta G=\frac{\gamma_{1-g}\pi R^2}{(1+\cos\theta)}[2-\cos\theta_0(1+\cos\theta)-(1-\cos\theta)^{\frac{1}{2}}$$
$$\times(2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}}(2+\cos\theta_0)^{\frac{1}{3}}(1-\cos\theta_0)^{\frac{2}{3}}] \tag{1}$$

式（1）中，G 为自由能，R 为接触线半径，θ 接

触角。根据 Young 方程，$\cos\theta_0$ 可以用式（2）计算。

$$\cos\theta_0 = \frac{\gamma_{s-l} - \gamma_{s-g}}{\gamma_{l-g}} \tag{2}$$

把式（2）代入式（1），就可以的到式（3）。

$$\delta G = \frac{\gamma_{l-g}\pi R^2}{(1+\cos\theta)}[2 - \frac{\gamma_{s-l} - \gamma_{s-g}}{\gamma_{l-g}}(1+\cos\theta) - (1-\cos\theta)^{\frac{1}{3}} \times (2+\cos\theta)^{\frac{2}{3}}(2+\frac{\gamma_{s-l} - \gamma_{s-g}}{\gamma_{l-g}})^{\frac{1}{3}} (1-\frac{\gamma_{s-l} - \gamma_{s-g}}{\gamma_{l-g}})^{\frac{2}{3}} \tag{3}$$

对不同的液滴，发生粘滑运动所需要的能量是不同的。对于周期性的粘滑运动，第一次发生是所需要的能量最大，第二次及以后发生的粘滑运动所需要的能量基本相同。从式（3）中可以看出，δG 与 γ_{s-l}、γ_{s-g} 和 γ_{l-g} 有密切关系。

图 7 为浓度为 0.05%纳米流体在玻璃底板蒸发液滴轮廓示意图。

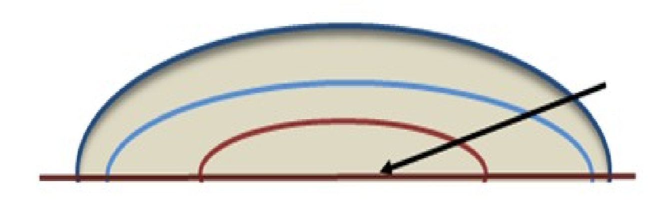


图 7 浓度为 0.05%纳米流体在玻璃底板蒸发液滴轮廓示意图

Figure 7 Concentration of 0.05% nano-fluid in the glass floor evaporation droplet profile

比较图 6 和图 7，可以发现，在玻璃表面的液滴蒸发过程为第三形态，即接触线和接触角两者都持续降低，达不到相应平衡状态。由于这两组实验除了底板不一致外，其他工况完全相同，因此说明接触底板对蒸发形态具有重要作用。

从式（3）中可以看出，δG 与 γ_{s-l}、γ_{s-g} 和 γ_{l-g} 有密切关系。γ_{s-l} 和 γ_{s-g} 与接触表面粗糙度和液滴温度有关，γ_{l-g} 与液滴温度有关，而液滴温度与液滴蒸发速率相关。图 8 和式（4）为接触表面液滴蒸发的能量传递和平衡式[14, 15]。

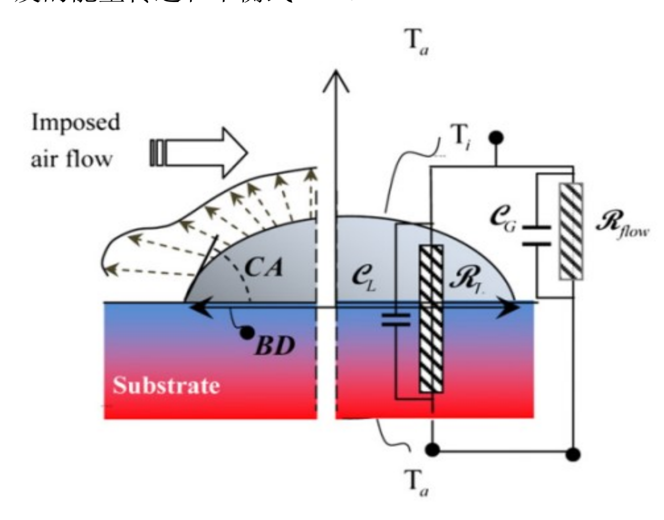


图 8 液滴蒸发过程中的能量示意图

Figure 8 shows the energy in the droplet evaporation process

$$\rho \times \dot{V} \times H + \rho \times V_i \times C_p \times \frac{dT}{d\tau} = \frac{A_{bd}}{R_{cvt}}(T_{amd} - T) + \frac{A_s}{R_{cd}}(T_{amd} - T) \tag{4}$$

式中 H 是潜热（$J\cdot g^{-1}$），ρ 是密度（$kg\cdot m^{-3}$），C_p 是比热（$kg^{-1}\cdot K^{-1}$），A_s 和 A_{bd} 接触面积和球冠面积（m^2），R_{cd} 和 R_{cvt} 接触面的导热热阻和液滴的对流热阻（$m^2\cdot K\cdot W^{-1}$），$\dot{V}$ 蒸发速率（$m^3\cdot s^{-1}$），V_i 瞬时体积（m^3）. T_{amb} 和 T 为环境温度和液滴温度（℃）.

通过图 3，可以明显知道铁表面的粗糙度远远大于玻璃表面的粗糙度，液滴与铁接触面的 γ_{s-l} 远远大于液滴与玻璃接触面的 γ_{s-l}，所以导致液滴在铁表面蒸发开始阶段为定接触线蒸发形态。通过（4）可以知道，铁的导热系数比玻璃大的多，导致液滴在铁表面的蒸发速率也比玻璃表面快很多，所以铁表面的液滴温度会比玻璃表面液滴的温度低。液滴表面温度下降，γ_{l-g} 则会增大。当 γ_{l-g} 和 γ_{s-l} 出现不平衡，就会产生新的粘滑运动。分析粘滑运动产生的机制

将会成为微元流体运动的一个热点。

4 结论

液滴蒸发机制是一个复杂过程，受到多方面因素的影响。通过铁表面和玻璃表面液滴蒸发过程形态实验观察，分析了不同形态产生的机制，主要结论如下：

（1）液滴蒸发过程存在着 4 种不同的形态；

（2）金属表面的粗糙度和导热系数是造成粘滑运动形态重要因素；

（3）液滴蒸发形态呈周期性变化。

参考文献

[1] Deegan R D,Bakajin O,Dupont T F. Capillary Flow as the Cause of Ring Stains from Dried Liquid Drops [J]. Nature , 1997,389（6653）:827-829.

[2] Deegan R D. Pattern formation in Drying Drops [J]. Physical Review E Statistical Physics Plasmas Fluids & Related Interdisciplinary Topics, 2000, 61（1）:475-483.

[3] Sefiane K, Patterns from Drying Drops [J]. Advances in Colloid and Interface Science, 2014, 206（2）:372-379.

[4] Bigioni T P, Lin X M, Nguyen T T, et al. Kinetically Driven Self Assembly of Highly Ordered Nanoparticle Monolayers [J].Nature Maters, 2006,5（4）:265-271.

[5] Moffat J R, Sefiane K, Shanahan M E R. Effect of TiO2 Nanoparticles on Contact Line Stick-Slip Behavior of Volatile Drops [J]. Journal of Physical Chemistry B , 2009,（113）:8860-8868.

[6] Orejon D, Sefiane K, Shanahan M E R. Stick-Slip of Evaporating Droplets: Substrate Hydrophobicity and Nanoparticle Concentration [J]. Langmuir the Acs Journal of Surfaces & Colloids , 2015,27（21）: 34-43.

[7] Adachi E, Dimitrov A S, Nagayama K. Stripe Patterns Formed on a Glass Surface During Droplet Evaporation [J]. Langmuir , 1995,11（4）:1057-1060.

[8] Vafaei S, Borca-Tasciuc T, Podowski M, et al. Effect of Nanoparticles on Sessile Droplet Contact Angle [J]. Nanotechnology Ajayan, 2006, 17(10):2523

[9] Marin A G, Gelderblom H, Lohse D, et al. Evaporation Dynamics and Sedimentation Pattern of a Sessile Particle Laden Water Droplet [J]. Physics , 2011, (107): 502-521.

[10] Moffat J R, Sefiane K, Shanahan M E R. Effect of TiO2 Nanoparticles on Contact Line Stick-Slip Behavior of Volatile Drops [J]. Journal of Physical Chemistry B,2009,113（26）:8860-8868.

[11] Askounisa A, Sefiane K , Koutsos V ,et al. the Effect of Evaporation Kinetics on Nanoparticle Structuring Within Contact line Deposits of Volatile Drops [J],Colloids & Surfaces A Physicochemical & Engineering Aspects2014, 441(3):855–866

[12] Askounis A, Sefiane K, Koutsos,V et al . Effect of Particle Geometry on Triple Line Motion of Nano-fluid Drops and Deposit Nano-structuring [J]. Advances in Colloid and Interface Science2014 (222):44–57

[13] Askounis A, Sefiane K,Koutsos V, et al. Structural Transitions in a Ring Stain Created at the Contact Line of Evaporating Nanosuspension Sessile Drops [J]. Physical Review E Statistical Nonlinear & Soft Matter Physics,2013, 87(1-1):012301

[14] Ristenpart W D, Kim P G, Domingues C, et al. Influence of Substrate Conductivity on Circulation Reversal in Evaporating Drops [J]. Physical Review Letters 2007;99（23）: 234502.

[15] LIU Bin , Bennacer R, Bouvet A，Evaporation of Methanol Droplet on the Teflon Surface Under Different Air Velocities [J]. Applied Thermal Engineering 2011,31:3792-3798